

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-095626

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

D01F 9/127

(21)Application number : 2001-283818

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 18.09.2001

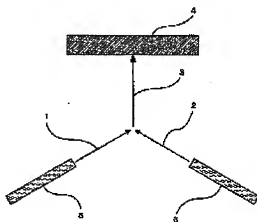
(72)Inventor : MIYAMOTO YOSHIYUKI  
KAWAI TAKASUMI

## (54) METHOD FOR MAKING NANOTUBE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a nanotube generating nanotubes having uniform chiral vectors and diameters in large quantities.

**SOLUTION:** A molecular beam generating part 5 generates a molecular beam 1 by a nanotube of a chiral vector  $(n1, m1)$ . A molecular beam generating part 6 generates a molecular beam 2 by a nanotube of a chiral vector  $(n2, m2)$ . When the molecular beam 1 and molecular beam 2 collide, a molecular beam by a nanotube of a chiral vector  $(n1+n2, m1+m2)$  is generated. Generated molecular beam has an orbit in the direction shown by an arrow 3 and trapped on an substrate 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データ <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-283818(P2001-283818)

(22) 出願日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「炭素系高機能材料技術の研究開発(海底石油生産支援システム研究開発)」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 宮本 良之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 河合 孝純

茨城県つくば市東一丁目1番1号 産業技術総合研究所つくば中央第5事業所内

(74) 代理人 100084250

弁理士 丸山 隆夫

Fターム(参考) 4Q046 CA00 CO06 CC09

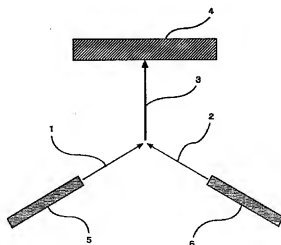
4L037 CS04 FA05 PA01

## (54) 【発明の名称】 ナノチューブ製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 カイラルベクトルおよび直径が揃ったナノチューブを大量に生成するナノチューブ製造方法を提供する。

【解決手段】 分子線発生部5は、カイラルベクトル  $(n_1, m_1)$  のナノチューブによる分子線1を発生させる。また、分子線発生部6は、カイラルベクトル  $(n_2, m_2)$  のナノチューブによる分子線2を発生させる。分子線1と分子線2とが衝突すると、カイラルベクトル  $(n_1 + n_2, m_1 + m_2)$  のナノチューブによる分子線が生成される。生成された分子線は、矢印3で示される方向に軌道を取り、基板4上で捕獲される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 螺旋度が既知である第1のナノチューブと第2のナノチューブとを衝突させて、第3のナノチューブを生成することを特徴とするナノチューブ製造方法。

【請求項2】 前記第1のナノチューブおよび前記第2のナノチューブの直径を規定した場合、前記第1のナノチューブおよび前記第2のナノチューブの螺旋度が一義的に決定されることを特徴とする請求項1記載のナノチューブ製造方法。

【請求項3】 前記第3のナノチューブの螺旋度を規定するカイラルベクトルは、前記第1のナノチューブのカイラルベクトルと前記第2のナノチューブのカイラルベクトルとの和であることを特徴とする請求項1または2記載のナノチューブ製造方法。

【請求項4】 前記第1のナノチューブおよび前記第2のナノチューブのうちの少なくともいずれか一方が分子線として存在することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のナノチューブ製造方法。

【請求項5】 前記第1のナノチューブおよび前記第2のナノチューブが分子線として存在する場合、前記第1のナノチューブによる分子線の軌道と、前記第2のナノチューブによる分子線の軌道と、を交わるように配置することを特徴とする請求項4記載のナノチューブ製造方法。

【請求項6】 前記第3のナノチューブを、前記第1のナノチューブによる分子線の軌道および前記第2のナノチューブによる分子線の軌道とは異なる軌道上で捕獲することを特徴とする請求項5記載のナノチューブ製造方法。

【請求項7】 前記第1のナノチューブ、前記第2のナノチューブ、および前記第3のナノチューブの主な構成元素は、炭素であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載のナノチューブ製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ナノチューブ製造方法に関し、特に、2本の単層ナノチューブを衝突させ、新たな1本の単層ナノチューブを製造するナノチューブ製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ナノチューブは、直径が数ナノメートル（あるいはそれ以下）の単層グラファイトを丸めた円筒状の物質である。ナノチューブは、自身の立体構造により、金属にも半導体にもなりうる。また、ナノチューブの電気特性（半導体のナノチューブの場合は、自身のエネルギーギャップ）は、ナノチューブの螺旋度に強く依存する。従って、均質のナノチューブを大量に得るためには、ナノチューブの螺旋度を揃える必要がある。

【0003】 螺旋度は、グラファイト状構造を円筒状に

丸めてナノチューブを生成する際の丸める方向および丸める長さ（ナノチューブの円周）を一意的に定義する。また、螺旋度をベクトルの概念を用いて規定したものがカイラルベクトルとなる。なお、カイラルベクトルについては、R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 46 (1992), p 1804. (以下、従来例1)に示されている。

【0004】 従来、放電、CVD、あるいはレーザアブレーションによる炭化水素ガスの過激な反応と急激な冷凍により、準安定なナノチューブが生成されていた。上記のような従来技術として、特開平11-263609号公報が開示するところの単層カーボンナノチューブの製造方法（以下、従来例2）があった。従来例2では、2つの炭素電極間で交流アーク放電を生じさせることによって、単層カーボンナノチューブを製造していた。

【0005】 また、特開平11-263610号公報が開示するところのカーボンナノチューブの製造方法（以下、従来例3）では、カーボン粉末をSiCに添加することによって、伝導率が高くなり、より低電流でカーボンナノチューブの生成を可能にしていた。

【0006】 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような従来技術では、生成するナノチューブの直径およびカイラルベクトルにばらつきがあった。従って、均質な電気特性を有する大量のナノチューブを生成することは困難であるといった問題があった。

【0007】 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、カイラルベクトルおよび直径が揃ったナノチューブを大量に生成するナノチューブ製造方法を提供することを目的とする。

【0008】 【課題を解決するための手段】 かかる目的を達成するため、請求項1記載の発明は、螺旋度が既知である第1のナノチューブと第2のナノチューブとを衝突させて、第3のナノチューブを生成することを特徴とする。

【0009】 また、請求項2記載の発明によれば、請求項1記載のナノチューブ製造方法において、第1のナノチューブおよび第2のナノチューブの直径を規定した場合、第1のナノチューブおよび第2のナノチューブの螺旋度が一義的に決定されることを特徴とする。

【0010】 また、請求項3記載の発明によれば、請求項1または2記載のナノチューブ製造方法において、第3のナノチューブの螺旋度を規定するカイラルベクトルは、第1のナノチューブのカイラルベクトルと第2のナノチューブのカイラルベクトルとの和であることを特徴とする。

【0011】 また、請求項4記載の発明によれば、請求項1から3のいずれか1項に記載のナノチューブ製造方法において、第1のナノチューブおよび第2のナノチューブ

3

ープのうちの少なくともいずれか一方が分子線として存在することを特徴とする。

【0012】また、請求項5記載の発明によれば、請求項4記載のナノチューブ製造方法において、第1のナノチューブおよび第2のナノチューブが分子線として存在する場合、第1のナノチューブによる分子線の軌道と、第2のナノチューブによる分子線の軌道と、を交わるように配置することを特徴とする。

【0013】また、請求項6記載の発明によれば、請求項5記載のナノチューブ製造方法において、第3のナノチューブを、第1のナノチューブによる分子線の軌道および第2のナノチューブによる分子線の軌道とは異なる軌道上で排他することを特徴とする。

【0014】また、請求項7記載の発明によれば、請求項1から6のいずれか1項に記載のナノチューブ製造方法において、第1のナノチューブ、第2のナノチューブ、および第3のナノチューブの主な構成元素は、炭素であることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】図2は、本発明の一実施形態における単層グラファイト平面とのカイラルベクトルを示す図である。以下、図2を用いて、本実施形態におけるカイラルベクトルについて説明する。

【0016】図2に示される2次元の単層グラファイト上には、点A、B、C、Dと、カイラルベクトルA<sub>B</sub>と、基本格子ベクトルa、bと、が示されている。

【0017】図2における単層グラファイトの2次元格子ベクトルA<sub>B</sub>がカイラルベクトルである。カイラルベクトルは、図2に示される基本格子ベクトルa、bにより、カイラルベクトル $=n \times a + m \times b = (n, m)$ で表現される(n, mは整数)。カイラルベクトルA<sub>B</sub>は、 $3 \times a + 3 \times b = (3, 3)$ で表現される。

【0018】ここで、カイラルベクトルA<sub>B</sub>と直線AC、カイラルベクトルA<sub>B</sub>と直線BDと、がそれぞれ垂直となり、カイラルベクトルA<sub>B</sub>と直線CDとが平行となるように、点Cおよび点Dとを定める。点Aと点B、点Cと点D、をつなぐように単層グラファイト平面を丸めて円筒状にすると、単層ナノチューブが形成される。カイラルベクトルA<sub>B</sub>の大きさ(あるいは線分CD)は、形成された単層ナノチューブの円周となる。カイラルベクトルの(n, m)は、任意の値に設定され、その設定されたカイラルベクトルに応じてナノチューブの立体構造が決定される。つまり、ナノチューブの多様な立体構造は、カイラルベクトルで一意に定義される。

【0019】図1は、本発明の一実施形態におけるナノチューブの製造装置の構成を示す図である。以下、図1を用いて、本実施形態におけるナノチューブの製造方法について説明する。

【0020】ナノチューブ製造装置は、基板4と、分子線発生部5、6と、を有する。分子線発生部5は、分子

4

線1を発生する。分子線1は、カイラルベクトル $(n_1, m_1)$ の衝突前のナノチューブによる分子線である。また、分子線発生部6は、分子線2を発生する。分子線2は、カイラルベクトル $(n_2, m_2)$ の衝突前のナノチューブによる分子線である $(n_1, n_2, m_1, m_2$ は整数)。

【0021】図1に示されているように、発生させた分子線1、2の軌道は、ナノチューブ製造装置に有する真空チャンバ中で互いに交わるように配置されている。分子線1と分子線2とは、所定の位置で衝突し、分子線1におけるナノチューブと分子線2におけるナノチューブとは融合し、新たなナノチューブが生成される。衝突後のナノチューブ(新たに生成されたナノチューブ)による分子線は、分子線1および分子線2とは異なる軌道の分子線となり、矢印3の方向に進み、基板4上に蒸着される。

【0022】なお、本実施形態におけるナノチューブ製造装置では、分子線発生部5、6からそれぞれ発生した分子線1、2を衝突させていたが、一方のナノチューブを所定のターゲット(基板)上に付着させ、他方のナノチューブの分子線を分子線発生部により発生させて、ターゲット上のナノチューブに分子線を衝突させるようにして、ナノチューブ同士を融合させてもよい。

【0023】また、カイラルベクトル $(n_1, m_1)$ のナノチューブとカイラルベクトル $(n_2, m_2)$ のナノチューブとを衝突させ、融合させると、カイラルベクトル $(n_1 + n_2, m_1 + m_2)$ を持つ1本のナノチューブが生成される。従って、既知のカイラルベクトルを持つ2本のナノチューブを衝突させ、融合させることによって、要求されるカイラルベクトルを持つ1本のナノチューブを生成することが可能となる。

【0024】図3は、本発明の一実施形態におけるTight-Binding近似による2本のナノチューブ同士が衝突した瞬間を示すシミュレーション結果を示す図である。また、図4は、本発明の一実施形態におけるTight-Binding近似による衝突後のナノチューブ生成を示すシミュレーション結果を示す図である。以下、図3および図4を用いて、本実施形態における2本のナノチューブ同士の衝突によるナノチューブ生成について説明する。

【0025】図3には、カイラルベクトル(3, 3)のナノチューブ10a、10bが示されている。図3は、ナノチューブ10aとナノチューブ10bとが衝突した瞬間を示している。

【0026】図4には、図3に示されているナノチューブ10aとナノチューブ10bとが衝突した瞬間から0.7ピコ秒( $0.7 \times 10^{-12}$ 秒)経過した時点における様子が示されている。

【0027】図4に示されているように、それぞれカイラルベクトル(3, 3)であるナノチューブ10a、1

5

0bが融合したことにより、カイラルベクトル(3+3, 3+3)=(6, 6)であるナノチューブ11が生成されている。図3および図4により示されるシミュレーション結果は、カイラルベクトル( $n_1$ ,  $m_1$ )のナノチューブとカイラルベクトル( $n_2$ ,  $m_2$ )のナノチューブとを融合させると、カイラルベクトル( $n_1+n_2$ ,  $m_1+m_2$ )のナノチューブが生成されるという和の法則が成り立つことを示している。

【0028】図5は、本発明の一実施形態におけるナノチューブ製造方法を実施するためのナノチューブ製造装置10による動作の流れを示すフローチャートである。以下、図1を用い、図5に沿って、本実施形態におけるナノチューブ製造方法について説明する。

【0029】まず、ナノチューブ製造装置は、所定のカイラルベクトルおよび直径を有する単層ナノチューブを取り出す(ステップS501)。ナノチューブ製造装置は、多層ナノチューブの周辺を取り除いた後、細い単層ナノチューブを大量に取り出す(Qin et al. Nature 408(2000), p50)。また、細いナノチューブを大量に取り出すためには、ゼオライト中にできたナノチューブから周辺のゼオライトを酸で取り除いてからナノチューブを取り出してもよい(Wang et al. Nature 408(2000), p51)。

【0030】次に、分子線発生部5、6は、取り出されたナノチューブによる分子線を真空チャンバ内で発生させる(ステップS502)。

【0031】ナノチューブ製造装置は、ナノチューブによる分子線を2本用意し(分子線1、2)、真空チャンバ内で、分子線の軌道が重なるようにして、分子線1におけるナノチューブと分子線2におけるナノチューブとを衝突させる(ステップS503)。

【0032】衝突した2本のナノチューブが融合することにより、1本の新たなナノチューブが生成される(ステップS504)。生成されたナノチューブによる分子線は、衝突前の2本の分子線とは異なる軌道(矢印3の方向)をとる。

【0033】ターゲット(基板4)は、衝突後の分子線の軌道上に設置されている。ナノチューブ製造装置は、ターゲット上に、生成されたナノチューブを付着させ(ステップS505)、動作を終了する。

【0034】また、本実施形態における衝突前のナノチューブ(分子線1、2におけるナノチューブ)は、直径が5Å以下のものを用いる。直径が5Åを超えるようなナノチューブを融合させる場合は、融合をスムーズに行わせるために、衝突前のナノチューブに欠陥(空格)を入れておくことが必要となる。従って、融合し、生成されたナノチューブにも欠陥が残ってしまう。

【0035】一方、直径が5Å以下のナノチューブは、反応性に富んでいるため、融合を促進するために予め欠

6

陥を入れる必要がない。従って、直径が5Å以下のナノチューブを衝突前のナノチューブとして用いた場合、欠陥を含まないナノチューブを生成することが可能となる(生成したナノチューブの欠陥密度を低く抑えることが可能となる)。

【0036】また、直径が5Åを超えるような直径が大きなナノチューブは、何種類ものカイラルベクトルをとりうるため、直径が大きなナノチューブを衝突前のナノチューブにすると、生成するナノチューブのカイラルベクトルを一意に決定することが困難となる。

【0037】一方、直径が5Å以下のナノチューブは、とりうるカイラルベクトルの種類が限定されており、生成するナノチューブのカイラルベクトルを一意に決定することを容易とすることが可能となる。

【0038】例えば、直径が4Åのナノチューブがとりうるカイラルベクトルの種類は、(3, 3)、(5, 0)、および(4, 2)の3種類である。さらに、直径が4Åよりも小さなナノチューブを衝突前のナノチューブとして用いる場合、使用される衝突前のナノチューブの直径さえ特定可能であれば、カイラルベクトルを一意に指定することが可能である。上記のような直径が4Åより小さなナノチューブ同士を分子線状にして衝突させることによって、任意のカイラルベクトルを持ったナノチューブを狙って生成することが可能となる。

【0039】なお、本実施形態のナノチューブにおける最多構成原子は、炭素であるとする。

【0040】なお、上記の実施形態は本発明の好適な実施の一例であり、本発明の実施形態は、これに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形して実施することが可能となる。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、直径が所定長さ以下のナノチューブを衝突させ、融合させることによって、要求されるカイラルベクトルのナノチューブを生成することが可能となる。

【0042】また、カイラルベクトルが揃ったナノチューブを大量に合成させることによって、全て金属的になった材料、あるいはバンドギャップ一定の半導体材料を生成することが可能となり、さらに、直径も一定に揃ったナノチューブを生成することが可能となる。つまり、ナノチューブを材料とした電子デバイスあるいは光学デバイスを大量生産する際に、物性値が揃った材料として、カイラルベクトルが揃ったナノチューブを大量供給することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態におけるナノチューブ製造装置の構成を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態における単層グラファイト上のカイラルベクトルを示す図である。

【図3】本発明の一実施形態におけるTight-Bi

7  
nding 近似による2本のナノチューブ同士が衝突した瞬間を示すシミュレーション結果の図である。

【図4】本発明の一実施形態における Tight-Binding 近似による衝突後のナノチューブ生成を示すシミュレーション結果の図である。

【図5】本発明の一実施形態におけるナノチューブ製造装置による動作の流れを示すフローチャートである。

【符号の説明】

\*

\* 1、2 分子線

3 矢印

4 基板

5、6 分子線発生部

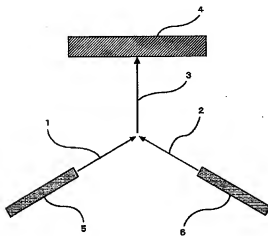
10a、10b、11 ナノチューブ

A、B、C、D 点

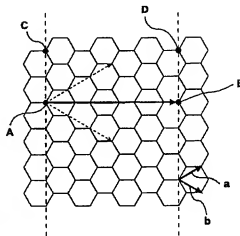
a、b 基本格子ベクトル

A B カイラルベクトル

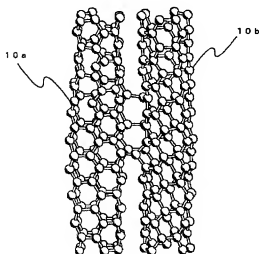
【図1】



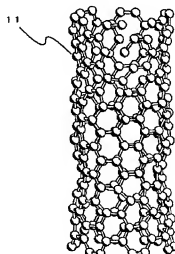
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

